

排出ガス中の多環芳香族炭化水素 (PAHs) の測定法開発

岩田直樹, 木邑奈美, 岡田淳, 井上毅, 高菅卓三 (島津テクノロジー)

【はじめに】

多環芳香族炭化水素 (PAHs) は、化石燃料の燃焼、ごみの焼却といった産業活動から広く生成され、大気中に放出される主要な汚染物質の一つである。また、PAHs の一部は発癌性や催奇形性といった毒性を有するため、排出実態の把握が求められる化合物である。しかし、PAHs には多くの化合物が存在し、調査対象となる化合物が決定されていない上、排出ガスにおいては公定法が存在せず、統一された測定方法での評価も出来ていなかった。演者らは、環境省業務の一環として『排出ガス中の多環芳香族炭化水素 (PAHs) の測定方法マニュアル』(以下、マニュアル)^(参考文献)作成に携わった。本報告においては、測定法開発において一般的に用いられる種々の方法から実証試験を行いマニュアル掲載の手法を検討した過程及び、分析上特に注意すべき点について報告を行う。

【測定法開発】

対象物質の決定 … マニュアルの対象とする物質を検討するため、環境保健クライテリア (EHC No.202、Selected Non-heterocyclic Polycyclic Aromatic Hydrocarbons) の評価対象物質、及び大気汚染防止法で有害大気汚染物質に該当する可能性がある物質としてリスト化されている物質等から、人体への影響が高いと予想される下記の 26 物質を選定した。

表 1. 測定対象の PAHs 26 物質

ナフタレン	フェナントレン	ベンゾ[b]フルオランテン	ジベンゾ[a,h]アントラセン
1-メチルナフタレン	フルオランテン	ベンゾ[j]フルオランテン	ジベンゾ[a,e]ピレン
2-メチルナフタレン	ピレン	ベンゾ[k]フルオランテン	ジベンゾ[a,h]ピレン
アセナフチレン	シクロペンタ[cd]ピレン	ベンゾ[a]ピレン	ジベンゾ[a,i]ピレン
アセナフテン	ベンゾ[a]アントラセン	ベンゾ[e]ピレン	ジベンゾ[a,l]ピレン
フルオレン	クリセン	ベンゾ[ghi]ペリレン	下線成分は、2 員環及び 3 員環の化合物を示す
アントラセン	5-メチルクリセン	インデノ[1,2,3-cd]ピレン	

捕集方法 … 『フィルタ(ろ紙) + 吸収液 + 吸着剤カラム捕集法』(以下、通常捕集法: 図1)と『固相捕集法』(以下カートリッジ捕集法: 図2)の2種類の採取方法を採用した。

通常捕集法は、兼ねてより用いられている JIS K0311 記載の JIS 形装置を参考にした。ただし、JIS 形装置では、フィルタ捕集部が冷却されないガスにさらされる位置にあるため、その部分での測定対象成分の分解が懸念される。そこでフィルタ捕集部を液体捕集部()の後に配置する改良を行い、効率よく採取できることを確認した。なお、注意点として通常捕集法は、大掛かりな採取方法であるためブランク値の上昇が避けられない。特に 2 員環、3 員環成分においては大気中のバックグラウンドの影響によるブランク値の上昇が顕著であり、新設炉煙突などの低濃度発生源の評価は困難であると予想される。

カートリッジ捕集法は、固相吸着剤(スチレンジビニルベンゼン共重合体等)を充填したカートリッジによる捕集法で、通常捕集法でブランク値の高かった成分のブランク値低減に有用であることを確認した。注意点として、5 員環、6 員環成分は採取できる試料量、抽出条件などにより、正しい評価が困難と考えられるので、通常捕集法との併用が必須である。

アントラセンやベンゾ[a]ピレンは、捕集時に回収低下を起こす事例が確認された。捕集時には、

Development of An analysis method for polycyclic aromatic hydrocarbons in the exhaust gas.

Naoki IWATA, Nami, KIMURA, Jun OKADA, Tsuyoshi INOUE, Takumi TAKASUGA: Shimadzu Techno-Research, Inc.,

2-13, Nishinokyo-Sanjo boucho Nakagyo-ku, Kyoto 604-8435 Japan.,

TEL: 075-811-3181, FAX: 075-821-7837, E-mail n_iwata00@shimadzu-techno.co.jp

安定した捕集が来ているか確認する事が重要と考えられる。

内標準物質の選定 … PAHs 分析における内標準物質は、重水素標識 (以下 d 体) 標準品と ^{13}C 標識 (以下 ^{13}C) 標準品があり、代替え物質 (PCB 等) を内標準物質に用いる方法と併せて、各種測定方法が実施されていた。PAHs は、多成分が同じモニターイオンに検出され、塩素系化合物のような同位体比による判定も難しいので、標識化合物による正確な測定対象物の同定が重要と考えられる。また、d 体は ^{13}C 体に比べ測定対象物との GCMS での保持時間 (Rt) のズレが大きくなる現象がある。そのため、定量値算出に用いる内標準物質 (サロゲート) は ^{13}C 体を用い、サンプリングスパイク及びシリンジスパイクに d 体を用いる事が高精度な運用と言える。

抽出方法 … 通常捕集法は、ダイオキシン類と同じソックスレー抽出及び液液抽出で抽出できる事を確認した。カートリッジ捕集法に作業工程の多いソックスレー抽出を用いるとブランク上昇を起こすため、簡易な操作で行える溶媒抽出について検討した。溶媒抽出による抽出は、充填剤によって抽出が難しい材質もあったが、スチレンジビニルベンゼン共重合体では測定対象と定める 4 員環成分までの対応が可能であった。

精製方法 … 市販のシリカゲルカートリッジ及び、活性シリカゲルカラムについて検討した。両者とも着色成分等の不純物除去は可能であったが、測定対象物と同様な性質の芳香族炭化水素と予想される妨害物質については除去が困難であった。

装置測定条件 … 多成分の同時分析を行うので装置条件 (グルーピング設定等) が重要になる。また、精製操作で分離が困難な妨害物質については、キャピラリーカラムでの分離と測定装置での選択性による分離が重要となる。そのためより選択性の高い二重収束形の GC-HRMS による測定が望ましい。四重極形の GC-LRMS での測定には課題も残るが、高濃度に検出される試料では測定可能であった。また、妨害成分と測定対象成分のキャピラリーカラムでの分離は、2 種類以上の極性の異なるキャピラリーカラムを用いた測定が有効な事例も確認できた。

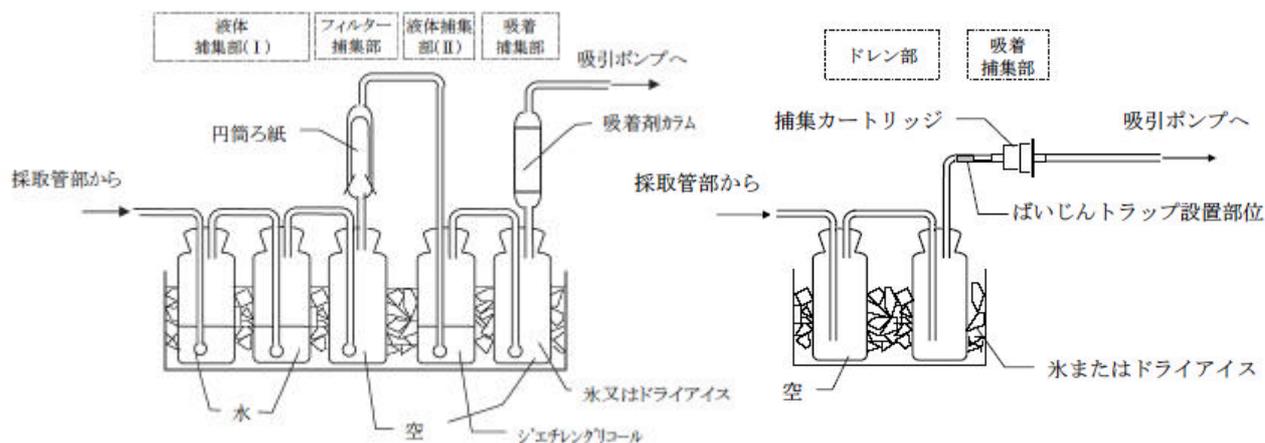


図 1.通常捕集法の一例

図 2.カートリッジ捕集法の一例

【結論】

今回の報告において、これまで統一されていなかった測定対象物質の選定が出来た事、捕集~測定までの複数の分析手法から最良な方法を実証試験にて選択できた事は、非常に有益な情報であり、今後の排出実態調査に役立て頂きたいと考える。

【謝辞】 今回マニュアル作成にご尽力頂いたマニュアル検討委員会の先生方に感謝いたします。

【参考文献】 排出ガス中の多環芳香族炭化水素(PAHs)の測定方法マニュアル (環境省 2011 年 3 月) (<http://www.env.go.jp/air/osen/manual2/index.html>)

本報告は、環境省水・大気環境局大気環境課の「平成 21 年度排出ガス中の多環芳香族炭化水素測定方法検討調査業務」(平成 22 年度にも一部継続) 成果の一部である。